Ueber die quantitative Bestimmung des Rubidiums und des Cäsiums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Fernando Orozco Díaz

aus Mèxico.

Marburg
Buchdruckerei Bauer
1925.

* 7505

Berichterstatter: Prof. Dr. Strecker.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 7. 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556025_0086

Theoretischer Teil.

Für die quantitative Bestimmung des Kaliums sind seit langer Zeit mannigfache Methoden bekannt, von denen viele einwandfreie Resultate geben, während die übrigen entweder ungenaue, oder geradezu unbrauchbare Ergebnisse liefern. Für Rubidium und Cäsium hingegen sind nur vereinzelte Versuche zu einer quantitativen Bestimmung gemacht worden, die in den allermeisten Fällen nicht zu nennenswerten Erfolgen führten.

Da die Verbindungen der drei Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium hinsichtlich ihres ganzen chemischen Verhaltens sehr viel Ähnlichkeit mit einander haben, konnte man zunächst alle Methoden für die Bestimmung von Rubidium und Cäsium in Betracht ziehen, welche sich beim Kalium als brauchbar erwiesen hatten, dann aber auch jene, die mehr oder weniger versagt hatten; denn einzelne Eigenschaften der drei Alkalimetalle, und teilweise auch die des Radikals Ammonium, ändern sich schrittweise mit zunehmendem Atomgewicht. Dies trifft besonders für die Löslichkeit ihrer Verbindungen zu, die je nach ihrer Art sehr verschieden sein kann. So nimmt die Löslichkeit der Kobaltinitrite, der Perchlorate, der platinchlorwasserstoffsaueren Salze, der Stannidoppelchloride, der Antimondoppelchloride und noch vieler anderer Verbindungen vom Kalium zum Cäsium ab, dagegen die der sauren Tartrate zu. Bei manchen der genannten Verbindungen sind die Löslichkeitsunterschiede so beträchtlich, daß sie schon seit langer Zeit wenigstens zu qualitativen Trennungen angewandt wurden. Da jedoch die unlöslicheren

Verbindungen beim Ausfallen stets größere oder geringere Mengen des nächststehenden Metalles mitrissen, so konnte eine vollständige Trennung nur durch mehrfache Fällung erzielt werden.

In der Erwartung, daß sich die eine oder die andere der für die Bestimmung des Kaliums bekannten Methoden auf die Bestimmung des Rubidiums und des Cäsiums übertragen lassen würde, haben wir systematisch alle geeignet scheinenden Methoden der Kaliumbestimmung zur Bestimmung und Trennung von Rubidium und Cäsium herangezogen, wobei sich die im Folgenden verzeichneten Resultate ergaben.

Natriumkobaltinitritmethode.

Von den schwerlöslichen Natriumkobaltinitritverbindungen der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium, welche für die qualitative und quantitative Bestimmung des öfteren empfohlen worden sind, ist die Kaliumverbindung, das sogenannte Kobaltgelb, am meisten studiert und zur quantitativen Bestimmung des Kaliums herangezogen worden. Die Resultate lassen aber viel zu wünschen übrig, denn es hat sich feststellen lassen, daß die Verbindung, wenn sie unter den für eine quantitative Abscheidung des Kaliums gebotenen Bedingungen hergestellt wird, keine einheitliche und konstante Zusammensetzung hat.

Für die Bestimmung des Rubidiums und des Cäsiums als Salze der Kobaltihexanitrowasserstoffsäure liegen nur vereinzelte Versuche vor, bei denen empfohlen wird, die Bestimmung so, wie beim Kalium auszuführen. Es lag also nahe zu untersuchen, ob auch bei Rubidium und Cäsium Fällungen von ähnlicher Zusammensetzung erhalten werden, und ob es bei diesen Elementen möglich ist, die Fällungsbedingungen so zu gestalten, daß der Niederschlag entweder gewichtsanalytisch, oder titrimetrisch verwertbar ist.

Dabei ergab sich, daß die Fällung des Rubidiums und des Cäsiums mittels Natriumkobaltinitrit quantitativ erfolgt, und zwar unter denselben Bedingungen, wie beim Kalium,

jedoch liegen die Verhältnisse günstiger wegen der kleineren Löslichkeit des Rubidium- bezw. Cäsiumsalzes.

Als Reagens für die Fällung dienten die von van Leent[1] angegebenen Kobaltnitrat- und Natriumnitritlösungen. Die Fällungsbedingungen haben wir so konstant wie möglich gehalten, denn aus den früheren Arbeiten geht hervor, daß besonders die Temperatur großen Einfluß auf die Zusammensetzung der Kobaltinitrite hat. Zuerst wurden die Fällungen in der Kälte ausgeführt, und zwar mit gleichen Mengen einer Rubidiumchloridlösung von konstantem Titer; trotzdem zeigten die so erhaltenen Niederschlagsmengen ganz beträchtliche Schwankungen. Dann wurde bei 40° gefällt, so wie es Montemartini und Mattucci[2] beschrieben haben, aber es war keine Konstanz in den Niederschlagsmengen zu erreichen. Auch bei höheren Temperaturen wurden Fällungen ausgeführt, die hinsichtlich der Niederschlagsmenge keine besseren Resultate gaben.

Um über die Gründe dieser Abweichungen Gewißheit zu erlangen, haben wir die Niederschläge systematisch analysiert, um ihre Zusammensetzung quantitativ zu bestimmen, und zwar besonders den Gehalt an Natrium, dessen Anwesenheit in allen Fällungen die qualitative Prüfung bereits ergeben hatte.

Für die Bestimmung des Stickstoffs in dem Niederschlage haben wir uns zunächst der Dumas'schen Methode bedient, mit der Abänderung, daß das Verbrennungsrohr in seiner ganzen Länge mit reduzierten Kupferspiralen gefüllt wurde. Bei den ersten Versuchen zeigte es sich, daß die Substanz nicht vollständig zersetzt worden war, denn der Rückstand zeigte die Reaktion der Nitrite; die Substanz wurde also mit Bleichromat innig gemischt und die Verbrennung in dem erwähnten Rohr in der üblichen Weise ausgeführt.

1) Z. anal. Chem. 40 (1901), 569; C. B. 1901, II, 1178; J. B. 1901, 398. Rüdisüle, Nachw. d. Elemente VI, 1, 193.

2) Gazz. chim. ital. 23 (1903), 189; J. B. 1903, 511. Rüdisüle, VI, 1, 574.

Diese Analysen ergaben einen wechselnden Stickstoffgehalt, obwohl die Substanz völlig zersetzt war und der Verbrennungsrückstand keinen Stickstoff enthielt.

Auch die gasvolumetrische Methode, die auf der Zersetzung der Nitrite mittels Ammoniumchlorid, wie sie Strecker[3] angibt, beruht, wurde zur Stickstoffbestimmung angewandt. Der Rubidiumniederschlag wurde durch Kochen mit Natronlauge zersetzt, die erhaltene Nitritlösung mit Ammoniumchlorid behandelt und der entbundene Stickstoff volumetrisch gemessen. Da hierbei die Stickstoffwerte niedriger, als bei der Dumas'schen Methode ausfielen, war die Zersetzung des Niederschlages entweder nicht vollkommen, oder in anderer Richtung verlaufen. Wir haben daher die Methode in der Weise abgeändert, daß wir die Substanz direkt mit einer konzentrierten Harnstofflösung zersetzten. Die Zersetzung war hierbei zwar vollständig, ergab aber die gleichen nicht konstanten Werte, wie sie mittels der Dumas'schen Methode erhalten worden waren. Die verschiedenen Niederschläge enthielten also wechselnde Stickstoffmengen, woraus zu ersehen ist, daß die Titration des Niederschlages mit Kaliumpermanganat entgegen den Angaben von Montemartini und Matucci[2] nicht zu richtigen Resultaten führen kann.

Ähnlich verliefen Versuche, den Niederschlag mit Permanganat zu titrieren. Hierzu wurde das Rubidium- bezw. Cäsiumkobaltinitrit mittels Natronlauge zersetzt und das so erhaltene Nitrit titriert, wie es von Adie und Wood[4] für das Kaliumsalz vorgeschlagen worden ist; oder der Niederschlag wurde mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung nach Drushel[5] direkt zersetzt. Es zeigte sich jedoch, daß auch diese Methode nicht zu brauchbaren Resul-

3) B. 1918, I, 997.

4) J. Chem. Soc. 77 (1900), 1076; Proc. Chem. Soc. 16 (1900) 17; C. B. 1900, I, 572; II, 782; J. B. 1900, 375.

5) Am. J. sci. (Sill) [4] 24 (1908), 433; Z. anorg. Chem. 56 (1908) 223; Z. anal. Chem. 48 (1909) 53.

taten führt, was bei dem inkonstanten Stickstoffgehalt der Rubidiumverbindung nicht überraschen konnte.

Die quantitative Bestimmung des Rubidiums in dem Niederschlage führte zu dem Ergebnis, daß die Fällung desselben durch das Natriumkobaltinitrit vollständig gewesen war. Wie schon gesagt, ist aber der Niederschlag immer natriumhaltig; es fragte sich nun, in welchem stöchiometrischen Verhältnis das Rubidium zum Natrium steht, d. h. welche von den zwei möglichen Formeln

$$Rb_2 Na\, Co(NO_2)_6 \cdot x H_2O$$
$$Rb\, Na_2\, Co(NO_2)_6 \cdot x H_2O$$

der Verbindung zuzuschreiben ist. Die bei der Analyse erhaltenen Rubidiumwerte sprechen für eine Verbindung, die die erste Formel besitzt; allein die Natriumwerte waren höher, als es diese Formel zuließ. Außerdem schwankten sie nicht unbeträchtlich, selbst bei Niederschlägen, die unter denselben Bedingungen erzeugt waren. Es ist daher anzunehmen, daß die erhaltene Verbindung keine einheitliche Zusammensetzung besitzt und daß es sich um Gemische der beiden Verbindungen handelt, denen sich vielleicht auch noch das Salz

$$Rb_3\, Co(NO_2)_6 \cdot x H_2O$$

beimischen kann. Je nach den Bedingungen ist es möglich, die Bildung einer dieser Verbindungen zu begünstigen, ohne jedoch eine derselben in einem einheitlichen Zustande zu bekommen.

Die Menge des Kristallwassers, das das Rubidiumsalz ebenso, wie das entsprechende Kaliumsalz, enthält, wurde ebenfalls quantitativ ermittelt. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich, wie beim Kalium, denn wir fanden, daß Niederschläge von Rubidiumkobaltinitrit, die unter gleichen Bedingungen gefällt worden waren, wechselnde Mengen Wasser enthielten, und zwar ein bis drei Mol; dies spricht ebenfalls dafür, daß die Verbindung nicht einheitlich ist, sondern daß es sich vielmehr um Mischungen handelt.

Beim Cäsium liegen die Verhältnisse günstiger. Zwar ergab sich, daß das Cäsiumkobaltinitrit, das in der Kälte gefällt worden war, nicht nur wechselnde Mengen Wasser enthielt, sondern auch verschiedene Stickstoffwerte aufwies. Diese Beobachtung ergab sich bei Niederschlägen, die bei 40°—50° erzeugt wurden; allerdings wurden bei diesen die obigen Werte besser, doch genügten sie nicht für eine zuverlässige Bestimmung des Cäsiums durch Titration mittels Permanganat, wie sie von Monte-Martini und Mattucci[2] empfohlen wurde. Da aber die Erhöhung der Fällungstemperatur die Bildung einer einheitlichen Verbindung zu begünstigen schien, was aus der größeren Konstanz der Stickstoffwerte und der erhaltenen Niederschlagsmengen hervorging, wurde die Fällungstemperatur noch weiter gesteigert, mit dem Resultat, daß die Analyse der erhaltenen Niederschläge schließlich zu ganz befriedigenden Werten führte. Die Analyse wurde ebenso, wie beim Rubidium, durchgeführt, und es ergab sich, daß sowohl der Wasser-, wie der Stickstoffgehalt konstant war, und auch konstant blieb, wenn die Konzentration der gefällten Cäsiumsalzlösung stark geändert wurde.

Die ausgefällte Verbindung ist nicht natriumhaltig, wie es beim Rubidium der Fall war; die Analyse des bei 80° erzeugten Niederschlages zeigte, daß für diesen nur die Formel

$$Cs_3\,Co\,(NO_2)_6 \cdot H_2O$$

in Betracht kommt.

Man kann also zur Bestimmung des Cäsiums den Cäsiumkobaltinitritniederschlag direkt wägen.

Bei den bei 80° bewirkten Fällungen stellte sich als besonders günstig heraus, daß die Niederschläge grobkörnig fielen und daher sehr leicht filtrierbar und waschbar waren, was durchaus nicht zutrifft, wenn man die Fällung in der Kälte vornimmt. Nach zwölfstündigem Stehen ist die Fällung auch quantitativ.

Die Titration des Niederschlages mit Kaliumpermanganat nach der Methode von Drushel[5] gibt ganz befriedigende

Resultate; man muß jedoch sehr sorgfältig verfahren, da bei der Umrechnung der erhaltenen Stickstoffwerte auf Cäsium die Fehler sich stark vergrößern. Außerdem dürfen die zu titrierenden Cäsiumkobaltinitritmengen nicht zu groß sein (höchstens 0,2 g), da die Permanganatlösung in beträchtlichem Überschuß vorhanden sein muß, um eine vollständige Oxydation zu gewährleisten.

Wismutthiosulfatmethode.

Carnot[6] benutzte die Schwerlöslichkeit des Kaliumwismutthiosulfates von der Formel

$$Bi_2(S_2O_3)_3 \cdot 3\,K_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$$

in Alkohol zur Bestimmung von Kalium, und erzielte nach seinen Angaben mit seiner Methode sehr gute Resultate. Später wurde sie von verschiedenen Forschern angegriffen, wobei sich ihre Unbrauchbarkeit für quantitative Zwecke herausstellte. Küster und Grüber[7] haben zuerst nach den Angaben Carnots gearbeitet, dann mit verschiedenen Abänderungen der Methode, doch stets, ohne befriedigende Resultate zu erhalten. Sie stellten fest, daß die Verbindung die Formel

$$K_3\,Bi\,(S_2O_3)_3$$

besitzt und daß sie auch Natriumsalz enthält, und zwar ist dieses isomorph beigemengt; daraus ergab sich, daß die Niederschläge nicht einheitlich zusammengesetzt sind. Auch Hauser[8] untersuchte verschiedene Wismutthiosulfate und fand, daß die Kaliumverbindung für den qualitativen Nachweis desselben sehr geeignet, doch unbrauchbar für die quantitative Bestimmung ist; er beschränkte sich

6) Chem. N, 34 (1876) 85; J. B. 1876, 993; 1878, 1051; Compt. rend. 83 (1876) 390; 84 (1877) 1504; 85 (1877) 301.

7) J. anorg. Chem. 36, 325, (1903).

8) Z. anorg. Chem. 35, 4, (1903).

darauf, die entsprechenden Rubidium- und Cäsiumsalze zu beschreiben und ihnen die Formeln

$$Rb_3\,Bi\,(S_2O_3)_3 \cdot 1/2\,H_2O$$

und

$$Cs_3\,Bi\,(S_2O_3)_3$$

zuzuerkennen.

Eine quantitative Bestimmungsmethode dieser Alkalimetalle mittels der genannten Verbindungen ist aber noch nicht ausgearbeitet worden, weshalb wir Versuche in dieser Richtung anstellten. Zuerst arbeiteten wir nach Carnots Angaben und brachten das erhaltene Rubidium- bezw. Cäsiumwismutthiosulfat direkt zur Wägung. Obwohl wir die Fällungsbedingungen ziemlich konstant hielten, bekamen wir doch immer verschiedene Niederschlagsmengen, und zwar stets etwas größer, als die nach den angegebenen Formeln berechneten. Wir versuchten den Niederschlag zu titrieren und aus den gefundenen Thiosulfatmengen den Alkalimetallgehalt zu ermitteln. Es ergaben sich aber auf diesem Wege immer etwas zu hohe Resultate, obwohl der Niederschlag sorgfältig mit Alkohol gewaschen worden war. Andererseits erhielten wir zu niedrige Werte, wenn wir, wie es Küster und Grüber getan hatten, die Fällung des Niederschlages mittels einer normalen Thiosulfatlösung im Überschuß vornahmen und nach dem Abfiltrieren im Filtrat den Überschuß von Thiosulfat mittels Jodlösung titrierten. Die zu niedrigen Werte konnten nicht von ungenügendem Waschen des Niederschlages herrühren, denn die geringe Löslichkeit desselben in Alkohol und seine krystalline Beschaffenheit erleichtern das Waschen sehr. Der Grund für die zu niedrigen Resultate in diesem Falle und die zu hohen bei der direkten Titration des Niederschlages ist vielmehr darin zu suchen, daß das Salz nicht unbeträchtliche Natriumthiosulfatmengen isomorph beigemengt enthält, die durch einfaches Auswaschen nicht entfernt werden können. Die Wiederholung der Fällung des Niederschlages aus Alkohol verbessert die Resultate nicht wesentlich.

Die Verhältnisse bei Rubidium und Cäsium liegen also ähnlich, wie beim Kalium. Wegen der großen Schwerlöslichkeit der Wismutthiosulfate in Alkohol und der großen Empfindlichkeit dieser Reaktion bei Kalium, Rubidium und Cäsium erscheint die Fällung mit Natriumwismutthiosulfat als eine sehr geeignete qualitative Probe auf die drei Alkalimetalle, für quantitative Zwecke ist aber diese Methode nach unseren Erfahrungen unbrauchbar.

Phosphorwolframsäuremethode.

Die Phosphorwolframsäure ist als Reagens auf das Kaliumion von Wörner[9] empfohlen worden und G. C. Meyer[10] versuchte diese Reaktion für die quantitative Bestimmung des Kaliums zu benutzen. Wir übertrugen diese Fällungsmethode auf Rubidium und Cäsium und untersuchten die erhaltenen Niederschläge, doch erhielten wir trotz Anwendung verschiedener Konzentrations- und Temperaturbedingungen stets nicht konstant zusammengesetzte Niederschläge, die zudem schwer filtrierbar und waschbar waren. Außerdem ist die Löslichkeit der Niederschläge so groß, daß eine quantitative Abscheidung nicht möglich ist. Die Reaktion ist aber immerhin empfindlich genug, um die qualitative Bestimmung von Rubidium und Cäsium zu gestatten.

Fällung als Kalium-Kupfer-Bleinitrit.

Nach Eugéne Ludwig und Héléne Spirescu[11] bildet Kalium ein Salz der Formel

$$K_2\,Cu\,Pb(NO_2)_6,$$

das für den qualitativen Nachweis des Kaliums geeignet sein soll; diese Verbindung entsteht, wenn eine essigsaure Bleiacetat- und Kupferacetatlösung mit einer wässrigen Natriumnitritlösung und Kaliumionen zusammengebracht werden.

9) Ber. Deutsch. pharm. Ges. 10, 4 (1900); C. B. 71, I, 517 (1900).
10) Chem. Ztg. 31, 158 (1907). Z. anal. Chem. 59, 153 (1920).
11) Bul. Soc. d. Chimie din România 2, 78; C. B. 92, II, 1008 (1921).

Wir fanden, daß Rubidium und Cäsium gleichfalls unter diesen Bedingungen die entsprechenden Verbindungen bilden, doch ist die Löslichkeit derselben in verschiedenen Lösungsmitteln beträchtlich (am geringsten in Alkohol), sodaß es nicht möglich ist, diese Verbindung für die quantitative Abscheidung der genannten Metalle zu benutzen. Auf eine Untersuchung der Niederschläge haben wir verzichtet.

Perchloratmethode.

Die Fällung des Kaliums als Perchlorat ist für dessen quantitative Bestimmung von Schlösing[12] bereits im Jahre 1871 vorgeschlagen, und dann später von Wense[13], Caspari[14], und Kreider[15] mit gutem Erfolge angewandt worden. Für die Bestimmung des Rubidiums und des Cäsiums wird sie dagegen in der Literatur nur empfohlen.

Unter den gleichen Bedingungen, wie sie von Wense für die Fällung des Kaliums angegeben wurden, wurden auch Rubidium und Cäsium als Perchlorate gefällt. Diese Bestimmungen lieferten recht genaue Werte, was bei der geringen Löslichkeit der Perchlorate in Alkohol, bezw. in einer 0.3 prozentigen alkoholischen Perchlorsäurelösung, vorauszusehen war.

Da es Jungck[16] gelungen war, das Kaliumperchlorat zum Chlorid zu reduzieren und das Kalium aus dem titrimetrisch ermittelten Chlor zu berechnen, so wurde versucht, diese Arbeitsweise auf die Perchlorate des Rubidiums und des Cäsiums zu übertragen, um auch für diese Elemente die Möglichkeit einer titrimetrischen Bestimmung zu schaffen.

---

12) Compt. rend. 73 (1871) 1269; J. B. 1871, 916; Z. anal. Chem. 11 (1872) 193.

13) Z. angew. Chem. 5 (1891) 691; 6 (1892) 233; Z. anal. Ch. 36 (1897) 707; J. B. 1891, 2465; 1892, 2528; Rüdisüle VI, 1.

14) Z. angew. Chem. 6 (1893) 68; Z. anal. Ch. 36 (1897) 710.

15) Am. J. sc. (Sill) 4 49 (1895) 443; Z. anal. Ch. 36 (1897) 711; C. B. 1895 II, 280; Rüdisüle VI, 1.

16) Z. anal. Chem. 63 (1923) 161.

Von den für die Zerstörung der Perchlorate in Betracht kommenden Methoden hatte sich bei den Versuchen von Jungck das Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat im Bombenrohr wegen der Umständlichkeit des Verfahrens als unzweckmäßig erwiesen. Ebenso kam die Reduktion mit Natriumbisulfit nicht in Betracht wegen des nicht zu vermeidenden Chlorgehaltes dieses Reagens. Das Titanochlorid, dessen Anwendung wahrscheinlich Erfolg gehabt hätte, ist für die Praxis zu schwer zugänglich, sodaß nur die Schmelze mit Kaliumnitrat und Soda für die Aufarbeitung der beiden Perchlorate in Betracht kam.

Tatsächlich lieferte dieses Verfahren bei der Reduktion sowohl von Rubidium-, wie auch von Cäsiumperchlorat einwandfreie Resultate und gestaltete sich nur schwierig und etwas zeitraubend durch das Aufschäumen der Masse beim Erhitzen. Um diesen Übelstand zu vermeiden, ersetzten wir den Salpeter durch Hydrazinsulfat, wie dies Jungck bei der Reduktion des Kaliumperchlorates getan hat. Der Prozeß ist dann nach wenigen Minuten beendet und die mit Wasser ausgelaugte Schmelze kann mit Silbernitrat nach Volhard titriert werden. Diese Methode besitzt nicht nur den Vorteil großer Einfachheit, sondern sie liefert auch Resultate, die nichts zu wünschen übrig lassen.

Zinntetrachloridmethode.

Nach den Angaben von Stolba[17] bildet Cäsiumchlorid ein Doppelsalz mit Zinntetrachlorid, das in konzentrierter Salzsäure schwer löslich ist; nach dem selben Autor ist das entsprechende Rubidiumsalz in konzentrierter Salzsäure leicht löslich, sodaß er auf dieses Verhalten eine Methode für die Trennung beider Metalle gründete. Cossa[18] prüfte die Methode nach und fand, daß sie für die Trennung des Cäsium von Rubidium nicht brauchbar ist. Unsere Versuche

17) Polyt. J. 198 (1870) 225; Z. anal. Chem. 12 (1873) 440; J. B. 1870, 985.

18) Akad. die Lincei 2, 3; B. 11, I (1878) 811.

haben gezeigt, das die Angaben Stolbas über die Löslichkeit der Rubidiumverbindung nur bei verdünnten Lösungen zutreffen, daß aber in konzentrierteren auch die Verbindung $Rb_2(SnCl_6)$ sich bildet; allerdings ist in wässerigen Lösungen die Fällung des Rubidiums nicht vollständig, da die Löslichkeit der Verbindung selbst in konzentrierter Salzsäure beträchtlich ist.

Wird aber die konzentrierte Salzsäure mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, so wird die Löslichkeit des Doppelsalzes so stark herabgedrükt, daß es sich vollständig abscheidet und als Fällungs- und Wägungsform für Rubidiumionen dienen kann; der Niederschlag ist auch in reinem, absolutem Alkohol unlöslich; dagegen ist er in Wasser löslich; in Weinsäurelösung löst er sich mit Leichtigkeit.

Das Cäsiumchlorid liefert unter den genannten Bedingungen gleichfalls das Doppelsalz $Cs_2(SnCl_6)$, das in der erwähnten alkoholischen Salzsäurelösung noch unlöslicher als das Rubidiumsalz ist. Da das Kaliumchlorid nicht imstande ist, unter den beschriebenen Bedingungen ein unlösliches Doppelsalz zu liefern, so besteht hier ein Unterschied, den man zur Trennung des Rubidiums und Cäsiums vom Kalium benutzen kann.

Antimontrichloridmethode.

R. Goddeffroy[19] hatte als Reagens für Cäsium das Antimontrichlorid angegeben. Er fand nämlich, daß beim Zusammenbringen von Cäsiumchlorid und Antimontrichlorid in stark salzsaurer Lösung sich die Verbindung $SbCl_3 . 6CsCl$ bildete. Später fanden Remsen und Saunders,[20] daß dem Produkt die Formel $3CsCl . 2SbCl_3$ zukommt. Die Verbindung sollte selbst in ganz konzentrierter Salzsäure etwas löslich sein, weshalb Godeffroy glaubte, daß die Verbindung für die quantitative Abscheidung des Cäsiums nicht

19) Z. d. österr. Apoth. Ver. 12 (1874) 161; Z. anal. Ch. 13 (1874) 170.
20) Am. Chem. J. 14, 152; C. B. 1892 I, 693.

geeignet sei. Nach dem selben Verfasser soll auch eine Anzahl anderer Metallchloride schwer lösliche Verbindungen mit Cäsiumchlorid bilden, wie Eisen-, Wismut-, Zink-, Quecksilberchlorid u. s. w.[21]

Wir haben verschiedene dieser Doppelchloride untersucht, doch fanden wir, daß die Löslichkeit derselben selbst in ganz konzentrierter Salzsäure noch so groß ist, daß sie für die quantitative Abscheidung des Cäsiums nicht verwendbar sind. Die Versuche, das Cäsium mit Hilfe einer solchen Komplexverbindung abzuscheiden, mußten daher auf die Antimonverbindung beschränkt bleiben, die nach den Versuchen von Godeffroy die geringste Löslichkeit zeigt.

Zuerst arbeiteten wir nach den Angaben dieses Autors, indem wir ganz konzentrierte Salzsäure als Lösungsmittel verwendeten. Hierbei fanden wir, daß die Fällung nicht vollständig war; die erhaltenen Werte für Cäsium lagen weit zurück hinter den theoretischen. Der Umstand, daß die geringste Verdünnung der Salzsäure mit Wasser eine beträchtliche Auflösung des Niederschlages bewirkte, gab Anlaß zu der Vermutung, daß selbst ganz konzentrierte Salzsäure die Dissoziation des Niederschlages nicht genügend zurückdrängt und daher die Auflösung nicht vollständig verhindern kann. Wir machten noch einige Versuche in dieser Richtung, indem wir absoluten Alkohol als Lösungsmittel verwendeten, erzielten aber auch damit keine brauchbaren Ergebnisse Endlich haben wir auf die Anwendung der Salzsäure ganz verzichtet und bewirkten die Fällung in Eisessig, in welchem das Cäsiumantimonchlorid sehr wenig löslich ist.

Zur Fällung wurde das Cäsiumchlorid in möglichst wenig Wasser gelöst und hierauf mit Eisessig versetzt. Andererseits wurde eine kaltgesättigte Lösung von Antimontrichlorid in Eisessig bis zum Sieden erhitzt und zu der gleichfalls fast zum Sieden erhitzten Cäsiumchloridlösung zugegeben. Bei nicht zu verdünnten Lösungen fällt das Cäsium-

21) Z. d. österr. Apoth. Ver. 13 (1875) 21; B. 8 (1875) 9; Z. anal. Chem. 14 (1875) 92.

antimonchlorid schon in der Wärme, bei verdünnteren schön kristallinisch erst nach einigem Stehen aus, und zwar in Form sechsseitiger, stark lichtbrechender Täfelchen. Nach einigen Stunden waren die Fällungen vollständig. Der so erhaltene Niederschlag ist in Wasser unter Zersetzung und Bildung von Antimonoxychlorid löslich; ganz wenig löslich ist er in absolutem Alkohol und unlöslich in Eisessig, der 5% Antimonchlorid gelöst enthält.

Das Rubidium fällt mit diesem Reagens nur dann aus, wenn es sich in ganz konzentrierter Lösung befindet; schon bei mäßiger Verdünnung bleibt die Fällung ganz aus. Das entsprechende Kaliumantimonchlorid ist in Eisessig noch viel leichter löslich, sodaß wir dieses Verhalten als Grundlage für eine Trennungsmethode des Cäsiums von Rubidium und Kalium verwenden konnten.

Trennungen.

Die bis jetzt bekannt gewordenen Methoden zur Trennung von Cäsium und Rubidium beruhen alle auf dem Löslichkeitsunterschied verschiedener Verbindungen dieser beiden Metalle. Im Allgemeinen hat sich ergeben, daß die Verbindungen des Cäsiums die unlöslicheren sind, doch bei den Tartraten findet man den umgekehrten Fall. Das saure Rubidiumtartrat ist bedeutend unlöslicher, als die entsprechende Cäsiumverbindung.

Die meisten Methoden führen nur mit Mühe zu einer vollständigen Trennung beider Metalle, denn die Löslichkeitsunterschiede sind gewöhnlich nur klein, und dies bewirkt, daß das zuerst ausfallende Salz große Mengen des anderen mit sich reißt, sodaß sie nur durch wiederholte fraktionierte Fällung getrennt werden können.

Ein Verfahren zur Trennung des Cäsiums vom Rubidium, das auf dem oben erwähnten Löslichkeitsunterschied der saueren Tartrate beider Metalle beruht, wurde zuerst von

Allen[22] angegeben; er verfuhr so, daß er die Lösung der Carbonate mit der doppelten zur Sättigung nötigen Menge Weinsäure versetzte und durch Eindampfen bei 100° die Lösung fast bis zur Sättigung brachte. Hierauf ließ er abkühlen, wobei das saure Rubidiumtartrat auskrystallisierte; das mitauskrystallisierte, aber löslichere Cäsiumsalz wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser getrennt. Er wiederholte die Krystallisation so oft, bis die spektroskopische Untersuchung kein Cäsium mehr anzeigte. Die zuerst gewonnene Mutterlauge wurde auf die Hälfte eingedampft, beim Abkühlen schied sich eine kleine Menge Salz aus, die beide Metalle enthielt. Das Auskrystallisieren wurde dreimal wiederholt, und beim dritten Male enthielten die Krystalle nur noch Spuren von Rubidium, während die Mutterlauge ausschließlich Cäsium enthielt, was die spektroskopische Untersuchung bestätigte. Aus etwa 40 g einer Mischung der sauren Tartrate wurden

23.77 g saures-weinsaures Cäsium,
12.51 g saures-weinsaures Rubidium
und 3.74 g der gemengten Salze erhalten.

Wir haben diese Methode geprüft uud fanden sie sehr geeignet, um größere Mengen Cäsium- von Rubidiumsalzen zu trennen; allerdings nur, wenn es sich darum handelt, reine Salze darzustellen, denn eine quantitative Trennung der Metalle ist, wie schon aus den obigen Angaben ersichtlich, durchaus nicht möglich, da immer eine Mischung beider Salze übrig bleibt, deren Trennung wegen der geringen Menge eine wiederholte Umkrystallisation nicht gestattet.

Eine andere Trennungsmethode, die von Redtenbacher[23], Setterberg[24], Stolba[25], Browning und

22) Am. J. sci. (Sill) 2 34 (1862) 367; J. pr. Chem. 88 (1863) 82; Z. anal. Chem. 2 (1863) 68; J. B. 1862, 122.

23) J. pr. Chem. 94; 442. J. B. (1865) 704.

24) Ann. 211, 100.

25) Ber. Böhm. Ges. d. Wiss. 1878.

Spencer[26] empfohlen worden ist, beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Alaune der Alkalimetalle. Um Rubidium von Cäsium auf diese Weise zu trennen, sind 22 Krystallisationen nötig. Bei Anwendung des Eisenalauns sind nur 8 Krystallisationen erforderlich. Rose[27] trennt beide Metalle, indem er die ganz wasserfreien Carbonate in feingepulvertem Zustand mit absolutem Alkohol 20 bis 30 mal in der Siedehitze auszieht, wobei das Cäsiumcarbonat in Lösung geht, das Rubidiumcarbonat aber ungelöst zurückbleibt.

Diese Methode lieferte uns keine befriedigenden Resultate; sobald nämlich fast alles Cäsium in Lösung gegangen ist, fängt auch das Rubidiumcarbonat an sich zu lösen, und man erhält also wieder eine Fraktion, in welcher beide Metalle enthalten sind, wie bei den sauren Tartraten.

Auch die Komplexsalze des Cäsiums und des Rubidiums mit Platinchlorid sind zur Trennung der beiden Elemente nicht geeignet, denn sie haben eine so große Ähnlichkeit miteinander, daß eine Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit nicht möglich ist. Sind beide Metalle zusammen, und kein Kalium anwesend, so können sie indirekt bestimmt werden, indem man die Platindoppelchloride wägt, und nach der Reduktion im Wasserstoffstrom die zurückbleibenden Chloride durch Titration bestimmt.

Antimontrichloridmethode.

Godeffroy[19] hat, wie schon erwähnt, beobachtet, daß das Rubidiumantimondoppelchlorid wesentlich löslicher in Salzsäure ist, als das entsprechende Cäsiumsalz. Aber eine quantitative Trennung der beiden Metalle war ihm nicht gelungen, da die Löslichkeit des Cäsiumsalzes immer noch größer war, als dies für eine quantitative Bestimmung zulässig ist. Außerdem hatte man beobachtet, daß das Cäsiumantimondoppelchlorid beträchtliche Mengen der Rubidium-

26) Am. J. sci. (Sill) 4 42 (1916) 279; C. B. (1918) I, 868.
27) Handbuch d. anal. Chem. I, Bd., S. 23.

verbindung mit sich reißt, die um so größer sind, je mehr Rubidium in der Lösung vorhanden ist; eine Beobachtung, die durch unsere Versuche durchaus bestätigt wird.

Wir versuchten daher die Trennung in Eisessig zu bewirken, und unter den Bedingungen zu arbeiten, die bei der Fällung des Cäsiums allein zum Ziele geführt hatten. So gelang es zwar, die Löslichkeit der Cäsiumverbindung bedeutend zu verringern, aber die mitgerissenen Rubidiumsalzmengen waren auch jetzt noch recht beträchtlich. Erst nach mehrfachem Umkrystallisieren war das Rubidium so weit entfernt, daß es spektralanalytisch nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Nach vergeblichen Versuchen, das Mitfallen des Rubidiums durch Änderung des Lösungsmittels und der Konzentrationen zu vermeiden, kamen wir auf den Gedanken, das Rubidium in dem Niederschlag durch Zusatz anderer Elektrolyte, wie z. B. Ferrichlorid, Natriumchlorid, Natriumjodid, u. s. w. zu ersetzen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei der Fällung des Cäsiums mittels Antimontrichlorid, bei Gegenwart von Jodnatrium, ein Komplexsalz entstand von der Formel

$$3\,Cs\,Cl\,.\,2\,Sb\,Cl_3\,.\,x\,Na\,J,$$

wobei x verschiedene Werte annehmen kann, die in keinem stöchiometrischen Verhältnis zu den beiden anderen Komponenten stehen. Der Niederschlag war vollkommen frei von Rubidium, wenn nur der fremde Elektrolyt in hinreichendem Überschuß angewandt wurde.

Zur Erklärung dieser Tatsache kann man vielleicht annehmen, daß das Rubidium nicht einfach mechanisch mitgerissen wird, sondern durch die Betätigung von Restvalenzen gebunden wird. Daß das Natriumjodid oder das Ferrichlorid komplex gebunden ist, beweist die Tatsache, daß sich in der Lösung dieser Komplexsalze durch die üblichen qualitativen Reaktionen weder Eisen, noch Jod nachweisen ließen. Erst nach energischer Zerstörung des Komplexes zeigen sie ihre gewöhnlichen Reaktionen.

Von den genannten Elektrolyten erwies sich das Ferrichlorid als der geeignetste, da das gebildete Komplexsalz am wenigsten in Eisessig löslich ist.

Über die Zusammensetzung des bei dieser Fällung sich bildenden Komplexes läßt sich nur sagen, daß er nicht konstante Mengen von Eisenchlorid enthält, sondern daß diese mit der Konzentration der zugesetzten Eisensalzlösung wechseln. Die Formel, die der Zusammensetzung der Verbindung am nächsten kommt, ist

$$3\,CsCl \cdot 2\,SbCl_3 \cdot FeCl_3,$$

jedoch werden die Werte für Eisen meistens kleiner gefunden, wahrscheinlich wegen der gleichzeitigen Bildung des Doppelsalzes

$$3\,CsCl \cdot 2\,SbCl_3$$

Der Niederschlag kann also nicht direkt gewogen werden, da der verschiedene Gehalt an Eisentrichlorid die Berechnung des Cäsiums nicht gestattet. Die Bestimmung desselben muß vielmehr als Perchlorat erfolgen, was in der Weise ausgeführt wird, daß man das Salz in verdünnter Salzsäure löst, und nunmehr mit Perchlorsäure fällt. Das in der Lösung gebliebene Rubidium wird, nachdem man den Überschuß von Eisen und Antimon entfernt hat, ebenfalls als Perchlorat bestimmt.

Diese Trennung von Rubidium und Cäsium hat sich besonders dann als sehr vorteilhaft erwiesen, wenn es sich darum handelt, kleine Mengen der beiden Metalle nebeneinander zu bestimmen. Ganz ohne Schwierigkeit kann diese Trennung ausgeführt werden, wenn die zu untersuchende Salzmischung mehr Cäsium als Rubidium enthalt; ist aber viel mehr Rubidium als Cäsium zugegen, so ist es notwendig, die ausfallende Cäsiumverbindung einmal aus Eisessig, der Eisentrichlorid und Antimontrichlorid gelöst enthält, umzufällen.

Die Löslichkeit des Kaliumantimondoppelchlorides ist noch größer, als die des Rubidiumsalzes, so daß durch diese

Methode Kalium und Rubidium von Cäsium getrennt werden können.

Die Anwendung von Glasfiltern ist bei dieser Methode sehr vorteilhaft, da man die Antimontrichloridkonzentration beliebig steigern kann, was bei Anwendung von Papierfiltern nicht möglich ist, denn konzentrierte Lösungen von Antimontrichlorid greifen das Papier heftig an.

Zinntetrachloridmethoee.

Eine andere Methode, die Stolba[17] für die Trennung des Cäsiums von Rubidium und Kalium empfahl, beruht auf der schon früher erwähnten Unlöslichkeit des Cäsiumzinndoppelchlorides. Er hatte die Fällung ähnlich, wie bei der Antimonchloridmethode in stark salzsaurer Lösung vorgenommen. Bei der Prüfung dieser Methode fanden wir aber, daß die Löslichkeit der Verbindung $2\,Rb\,Cl\,.\,Sn\,Cl_4$ nicht groß genug ist, um eine quantitative Trennung zu ermöglichen; schon bei mäßiger Konzentration fällt dieses Salz gleichzeitig mit der Cäsiumverbindung in ganz beträchtlichen Mengen aus. Wir haben Trennungsversuche bei den verschiedensten Salzsäurekonzentrationen ausgeführt, ohne brauchbare Resultate zu bekommen, sodaß wir die Trennung von Cäsium und Rubidium auf diesem Wege als undurchführbar bezeichnen können.

Andererseits aber haben wir mit gutem Erfolge die Löslichkeit der Rubidiumverbindung noch weiter zu verringern versucht, um zu einer brauchbaren Methode zur Trennung des Cäsiums und Rubidiums vom Kalium zu gelangen. Wir hatten gefunden, daß die Verbindungen $2\,Rb\,Cl\,.\,Sn\,Cl_4$ und $2\,Cs\,Cl\,.\,Sn\,Cl_4$ in Alkohol unlöslich sind, sodaß es uns möglich schien, eine quantitative Abscheidung beider Salze aus stark alkoholischer Salzsäurelösung zu erreichen.

Bei Anwendung einer Lösung von einem Teil konzentrierter Salzsäure und zwei Teilen Alkohol konnten wir tatsächlich beide Salze quantitativ ausfällen. Die Trennung von Kalium muß in der Weise ausgeführt werden, daß man

die Mischung der Chloride des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums in sehr wenig Wasser löst und mit der oben erwähnten alkoholischen Salzsäure versetzt. Hierbei fällt das hierin unlösliche Kaliumchlorid zum größten Teil aus. Aus der Lösung werden Rubidium und Cäsium zusammen als Zinntetrachloriddoppelsalze ausgeschieden, während der Rest des Kaliumchlorides in Lösung bleibt und zum Schluß als Perchlorat bestimmt wird.

Zur Bestimmung des Rubidiums und des Cäsiums in dem Niederschlag der Zinntetrachloriddoppelsalze wird er in Weinsäurelösung aufgelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Cäsium als Antimondoppelchlorid in der früher beschriebenen Form getrennt.

Viel bequemer und rascher lassen sich aber alle drei Alkalimetalle nebeneinander bestimmen, wenn man in einer Portion der Mischung Cäsium und Rubidium zusammen mit Zinntetrachlorid fällt und so vom Kalium trennt. In einer anderen Portion wird nur das Cäsium nach der Antimonchloridmethode bestimmt, sodaß das Rubidium also auf indirektem Wege gefunden wird, wenn man den Cäsiumwert nach Umrechnung auf die Zinntetrachloridverbindung von dem Gesamtgewicht der Rubidium-Cäsiumfällung abzieht.

Zusammenfassung.

Außer der schon lange bekannten Chloroplatinatmethode ist die Perchloratmethode für die Einzelbestimmung des Rubidiums und des Cäsiums brauchbar. Bei den anderen nachgeprüften Methoden wurden nur wenig befriedigende oder ungenaue Werte erhalten.

Bei der Kobaltinitritmethode war es möglich, eine Arbeitsweise zu finden, die bei Cäsiumbestimmungen anwendbar ist, für die Bestimmungen des Rubidiums kommt das Komplexsalz ebenso wie beim Kalium nur als Abscheidungsform, nicht aber als Wägungsform in Betracht.

Für die Trennung von Rubidium und Cäsium ist von den bisher bekannten Methoden die Tartratmethode die beste.

Sie kann aber nur zur Trennung größerer Mengen der beiden Alkalimetalle dienen und hat auch mehr präparativen, als analytischen Wert.

Dagegen gestattet die neu ausgearbeitete Antimontrichloridmethode auch sehr kleine Mengen Cäsium und Rubidium von einander zu trennen.

Die Trennung des Kaliums von Rubidium und Cäsium wird am besten ebenfalls nach der neu ausgearbeiteten Zinntetrachloridmethode erreicht, sodaß durch aufeinanderfolgende Anwendung dieser und der Antimontrichloridmethode alle drei Alkalimetalle nebeneinander bestimmt werden können.

Experimenteller Teil.

Rubidium.

Fällung des Rubidiums als Rubidiumkobaltinitrit.

Das Reagens für diese Fällung wurde wie folgt hergestellt:

28.6 g Kobaltnitrat und 50 ccm Eisessig wurden in Wasser gelöst und zu 500 ccm verdünnt;

180 g Natriumnitrit (kaliumfrei) ebenfalls in Wasser gelöst und auf 500 ccm aufgefüllt.

Von diesen beiden Lösungen wurden gleiche Raumteile 24 Stunden vor dem Gebrauch gemischt und stehen gelassen. Wenn das Natriumnitrit nicht ganz kaliumfrei ist, bildet sich ein Niederschlag von Kobaltgelb, der abfiltriert werden muß.

Die nicht zu sehr verdünnte Rubidiumsalzlösung wurde schwach mit Essigsäure angesäuert und in der Kälte mit einem starken Überschuß des Reagens unter Umschütteln gefällt. Für 0.2 g Rubidiumchlorid wurden etwa 40 ccm des Reagens verwandt.

Die so erzeugten Niederschläge wurden 24 Stunden stehen gelassen; denn erst nach dieser Zeit waren die Fällungen vollständig. Die Niederschläge wurden in Goochtiegeln filtriert, erst mit Wasser, das leicht mit Essigsäure angesäuert war, gewaschen, bis das Filtrat vollständig farblos durchlief, und zum Schluß mit wenig 80 %igem Alkohol. Sowohl in mit Essigsäure versetztem Wasser, wie in 80 %igem Alkohol ist der Niederschlag unlöslich.

Die Niederschläge wurden bei 110° getrocknet und gewogen.

1. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandte Menge Rb Cl g	Erhaltener Kobaltnitrit-Niederschlag g
1	0.1091	0.3636
2	„	0.3648
3	„	0.3636
4	„	0.3635
5	„	0.3622
6	„	0.3601
7	„	0.3651
8	„	0.3635

Obwohl die Fällungsbedingungen möglichst konstant gehalten wurden, weichen die Gewichte der erhaltenen Niederschläge ziemlich stark von einander ab.

Deswegen wurden die Bedingungen abgeändert, und zwar in der Weise, daß nicht in der Kälte, sondern bei 40 — 50° gefällt wurde. Der Niederschlag wurde 4 Stunden auf dem Wasserbad bei der gleichen Temperatur gehalten, und weitere 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Alsdann wurde er abfiltriert und gewaschen, so wie es bei den ersten Fällungen beschrieben ist.

2. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandte Menge Rb Cl g	Erhaltener Kobaltnitrit-Niederschlag g
9	0.1218	0.3862
10	„	0.3872
11	„	0.3868
12	„	0.3857
13	„	0.3854
14	„	0.3910
15	„	0.3901
16	„	0.3904

Es zeigte sich jedoch, daß die so erhaltenen Niederschlagsmengen gleichfalls nicht ausreichend konstant waren. Auch wenn wir bei höherer Temperatur (etwa 80°) die Fällungen ausführten, erhielten wir keine Werte von größerer Übereinstimmung.

Ermittlung der Zusammensetzung des Niederschlages.

Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas.

Abgewogene Mengen des bei 110° getrockneten Niederschlags wurden mit Bleichromat innig gemischt, damit bei der Verbrennung eine vollständige Zersetzung erreicht würde; denn nur bei Verwendung von Bleichromat ergab die qualitative Prüfung des Verbrennungsrückstandes eine völlige Zersetzung der Verbindung. Auf einem Schiffchen brachten wir das Gemenge in das Verbrennungsrohr, welches mit Spiralen von reduziertem Kupfer in seiner ganzen Länge gefüllt war. Nach der Verdrängung der Luft durch Kohlensäure wurde die Verbrennung der Substanz wie gewöhnlich ausgeführt und der freigewordene Stickstoff im Azotometer aufgefangen.

3. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandter Kobaltnitrit-Niederschlag g	Barom.-Stand mm	Temp. °	Gemessene Menge N ccm	Gefundener Stickstoff %
17	0.2691	751	17	37.85	16.01
18	0.1796	750	16	24.30	15.50
19	0.2122	750	17	28.80	15.47
20	0.4230	751	17	57.23	15.44
21	0.2220	748	17	30.10	15.41
22	0.1823	748	16	24.50	15.35
23	0.2340	750	17	29.98	14.61
24	0.2218	748	20	29.25	14.78
25	0.3379	748	20	44.10	14.63

Bestimmung des Stickstoffs nach der Ammoniumchloridmethode.

Abgewogene Mengen des Niederschlages wurden durch verdünnte Natronlauge unter Kochen zersetzt. Das dabei entstandene Kobalthydroxyd wurde abfiltriert und ausgewaschen. Im Filtrat und Waschwasser wurde dann der Stickstoff durch Zersetzung mit Ammoniumchlorid nach Strecker[3] bestimmt.

4. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandter Kobaltnitrit-Niederschlag g	Barom.-Stand mm	Temp. °	Gemessene Menge N ccm	Gefundener Stickstoff %
26	0.2341	746	19	57.50	13.79
27	0.1527	746	18	36.90	13.63
28	0.1735	747	19	43.55	14.15
29	0.1643	747	19	40.20	13.75

Die erhaltenen Stickstoffwerte sind, verglichen mit den vorigen Versuchswerten, erheblich zu niedrig. Wir mußten also annehmen, daß entweder die Zersetzung des Niederschlages durch Kochen mit Natronlauge nicht vollständig war, oder daß die Reaktion in anderer Weise verlief, als angenommen. Um uns von dieser Fehlerquelle unabhängig zu machen, haben wir unter Ausschaltung der Verwendung von Natronlauge die Arbeitsweise folgendermaßen abgeändert:

In das Zersetzungskölbchen brachten wir eine abgewogene Menge der Substanz, aufgeschwemmt in 20 ccm einer konzentrierten Harnstofflösung. Nachdem die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd verdrängt war, ließen wir langsam bei gleichzeitiger schwacher Erwärmung verdünnte Schwefelsäure durch den Tropftrichter zufließen. Als die Stickstoffentwicklung träger geworden war, wurde die Temperatur erhöht und die Flüssigkeit einige Minuten am Sieden gehalten, bis keine Gasblasen im Azotometer mehr aufstiegen, und das knatternde Geräusch der Wasserdampf-

kondensation vernehmbar wurde. Ein nochmaliges Durchleiten von Kohlendioxyd ist überflüssig.

5. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandter Kobaltnitrit Niederschlag g	Barom.-Stand mm	Temp. °	Gemess. Menge N ccm	Gef. N %	
30	0.1955	748	20	50.51	14.47	Bestimmungen aus der selben Fällung
31	0.1693	748	20	44.56	14.75	
32	0.2217	748	21	58.60	14.74	
33	0.2392	747	20	58.82	13.76	"
34	0.2131	747	20	52.40	13.76	
35	0.1311	748	20	35.40	15.11	"
36	0.1090	746	21	29.50	15.05	

Die Stickstoffwerte lassen erkennen, daß sie bei ein und derselben Fällung konstant bleiben. Sie schwanken aber beträchtlich bei den verschiedenen Fällungen, die unter möglichst konstanten Bedingung ausgeführt wurden.

Bestimmung des Stickstoffs durch Titration mit Kaliumpermanganat.

Für diese Bestimmung haben wir zunächst nach der von Drushel[5] für die Titration des Kobaltgelbs vorgeschlagenen Methode gearbeitet.

In eine abgemessene und überschüssige Mengen n/10 Kaliumpermanganatlösung, die auf das Zehnfache mit Wasser verdünnt war, wurde eine kleine abgewogene Menge des Rubidiumniederschlages gebracht und fast zum Sieden erhitzt; sobald die Abscheidung vou Manganhydroxyden anfing, wurden der Lösung 15 bis 25 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 7) zugefügt. Alsdann wurde die braungewordene Flüssigkeit mit n/10 Oxalsäurelösung bis zur Entfärbung und zum vollständigen Verschwinden der Manganoxyde versetzt. Der Überschuß an Oxalsäure wurde mit Permanganat zurücktitriert; vom gesamten Permanganatverbrauch wurde die angewandte Menge der Oxalsäurelösung abgezogen.

Es ergibt sich die vom Niederschlag verbrauchte Menge Permanganat.

Auch bei dieser Methode wurden schwankende Werte erhalten, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

6. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandter Kobaltnitrit-Niederschlag g	Verbraucht n/10 K Mn 0_4 ccm	Gefunden N %
37	0.3636	79.22	15.25
38	0.3635	79.49	15.32
39	0.0890	19.23	15.13
40	0.1086	22.10	14.25
41	0.0739	15.14	14.35
42	0.1341	30.02	15.68

Die Differenzen sind etwa dieselben, wie bei der volumetrischen Harnstoffmethode. Um diese Ungenauigkeiten zu vermeiden, haben wir wieder die Substanz ganz vorsichtig mit Natronlauge zersetzt, das gebildete Hydroxyd abfiltriert und gut gewaschen. Im Filtrat und Waschwasser wurde das Nitrit durch Titration mit Permanganat bestimmt.

7. Versuchsreihe.

Nr.	Kobaltndschl. in Na OH gel. zu 100 ccm verdünnt ccm	Angewandte Lösung ccm	Verbraucht n/10 K Mn 0_4 ccm	Gefunden N %
43	0.3874	30	23.46	14.14
44		30	23.58	14.21
45		25	19.50	14.10
46	0.3635	26.17	20.75	15.28
47		32.77	25.99	15.28
48	0.3634	49.17	38.99	15.28
49	0.3409	38.47	26.12	13.95
50		32.35	21.97	13.98

Auch auf diesem Wege wurde also keine bessere Übereinstimmung der Stickstoffwerte erreicht.

Rubidium- und Natriumbestimmung im Rubidiumkobaltinitritniederschlag.

Da die qualitative Prüfung des Niederschlages das Vorhandensein einer nicht unbeträchtlichen Menge Natrium anzeigte, haben wir dasselbe neben Rubidium folgendermaßen bestimmt:

Eine abgewogene Menge des gut getrockneten Niederschlages wurde durch Erhitzen zerstört, ausgelaugt und vom Kobaltoxyd abfiltriert. In dem eingedampften Filtrat wurden die Alkalimetalle Natrium und Rubidium durch Abrauchen mit Salzsäure in Chlorid übergeführt und als solche gewogen. In dieser Chloridmischung wurde das Rubidium vom Natrium als Perchlorat getrennt; hierfür wurden die Chloride beider Metalle in wenig Wasser gelöst und in der Wärme mit 70 prozentiger Perchlorsäurelösung versetzt; unter Umrühren wurde auf dem Wasserbad eingedampft, bis alle Salzsäure vertrieben war und schwere Perchlorsäuredämpfe sichtbar wurden. Mit einigen Kubikcentimetern heißen Wassers lösten wir die gebildeten Rubidiumperchloratkrystalle, dampften abermals ein, versetzten den Rückstand mit 10 bis 15 ccm 98 prozentigem Alkohol, der 0.3 % Perchlorsäure enthielt, und rührten einige Minuten gut um. Nach dem Absetzen wurde der Alkohol durch einen Glastiegel dekantiert und der Niederschlag wieder mit perchlorsäurehaltigem Alkohol versetzt und umgerührt. Schließlich wurde der Perchloratniederschlag auf den Tiegel gebracht und mit möglichst wenig Waschalkohol, der 0.3 % Perchlorsäure enthielt, gewaschen. Es wurde eine Stunde lang im Trockenschrank bei 150° getrocknet, um alle Perchlorsäure zu eliminieren, und nach dem Erkalten gewogen.

8. Versuchsreihe.

Nr.	Angew. Ndsch.	RbCl + NaCl	$RbClO_4$	RbCl	NaCl	Gef. Rb	Gef. Na	Rb	Na
	g	g	g	g	g	g	g	%	%
51	1.0976	0.6020	0.7054	0.4614	0.1406	0.3259	0.0592	29.7	5.53
52	1.2731	0.6953	0.8564	0.5600	0.1353	0.3958	0.0532	31.1	4.18

Die theoretischen Werte sind dagegen:

		% Rb	% Na
Berechnet für	$Rb_2NaCo(NO_2)_6 . H_2O$	31.26	4.21
„ „	$RbNa_2Ca(NO_2)_6 . H_2O$	17.65	9.49

Vergleicht man den gefundenen Prozentgehalt mit dem berechneten, so findet man, daß die untersuchten Niederschläge keiner der beiden Formeln entsprechen, denn die Unterschiede sind lediglich auf die wechselnde Zusammensetzung der Niederschläge zurückzuführen.

Wasserbestimmung im Rubidiumkobaltinitrit.

Nachdem die Substanz zwei Stunden im Trockenschrank bei 105° getrocknet worden war, wurde sie auf einem Schiffchen in die Verbrennungsröhre gebracht; diese war mit reduzierten Kupferspiralen gefüllt. Sowohl das Rohr, wie die Spiralen, wurden sorgfältig getrocknet. Um die Oxydation des Kupfers durch den Sauerstoff der Luft zu vermeiden, wurde diese durch ganz trockenes Kohlendioxyd verdrängt. Das Wasser wurde in einem Chlorcalziumrohr aufgefangen und gewogen.

9. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandter Kobaltinitrit-Niederschlag g	Gefunden H_2O g	H_2O %
53	0.3648	0.0240	6.58
54	0.3636	0.0163	4.48
55	0.4231	0.0127	3.00
56	0.5142	0.0165	3.21
57	0.6021	0.0375	6.29
58	0.3995	0.0296	7.41

Obwohl alle Fällungen unter möglichst genau denselben Bedingungen ausgeführt worden waren, zeigte es sich, daß die Wassermengen bei den verschiedenen Niederschlagsproben sehr beträchtlich schwankten. Bei den Analysen Nr 53 und 57 kann man annehmen, daß die Verbindung 2 Mol Wasser enthält, gemäß der Formel

$$Rb_2NaCo(NO_2)_6 . 2H_2O$$

die 6.37 % Wasser verlangt. Bei den Analysen Nr. 56 und 55 dürfte die Formel $Rb_2NaCo(NO_2)_6 . H_2O$ mit 3.29 % Wasser zutreffend sein.

Die anderen Analysen zeigen aber daß der Wassergehalt dazwischen liegende Werte einzunehmen kann; es folgt daraus, daß die Niederschläge keine konstanten Wassermengen enthalten und daß man bei der Fällung meistens eine Mischung von Verbindungen erhalten wird, die mit einem, zwei oder drei Mol Wasser krystallisieren. In diesem Umstand dürfte die Hauptschwierigkeit liegen, die die Bestimmung des Rubidiums durch direkte Wägung des Niederschlages vereitelt.

Fällung des Rubidiums als Rubidiumwismutthiosulfat $Bi(S_2O_3)_3 . Rb_3 . {}^1/_2H_2O$ und Titration desselben mit Jodlösung.

Das Reagens wurde wie folgt hergestellt: 10 Teile Natriumthiosulfat werden in 15 Teilen Wasser, ferner 4 Teile basisches Wismutnitrat in 15 Teilen konzentrierter Salzsäure gelöst. Vor dem Gebrauch werden gleiche Volumina der Lösungen gemischt. Zu dem in wenig Wasser gelösten Rubidiumchlorid wird das Reagens gegeben, und zwar verwandten wir auf einen Teil Rubidium etwa sieben Teile Natriumthiosulfat. Darauf wurde die Lösung gut umgerührt und 150 — 200 ccm 98 prozentiger Alkohol zugeben. Die Niederschläge wurden abfiltriert und mit Alkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Stärkelösung mit Jodlösung titriert.

10. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt RbCl	N/10 Jodlösung		Rubidium		
		berechnet	verbr.	berechnet	gefunden	Differenz
	g	ccm	ccm	g	g	g
59	0.1587	13.11	15.41	0.1121	0.13175	0.01965
60	„	„	14.22	„	0.1216	0.0095
61	„	„	16.80	„	0.1436	0.0115
62	„	„	16.35	„	0.1398	0.0089
63	„	„	13.75	„	0.1176	0.0055

Die großen Unterschiede, die die Werte aufweisen, rühren vielleicht daher, daß die Niederschläge Natriumsalz isomorph beigemengt enthalten, wie es bei dem entsprechenden Kaliumsalz von Küster und Grüber[7] gezeigt worden war.

Bestimmung des Rubidiums als Rubidiumkupferbleinitrit $Rb_2CuPb(NO_2)_6$.

Als Reagens wurden folgende zwei Lösungen bereitet:

1. Lösung: 20 g Natriumnitrit in 75 ccm Wasser;
2. Lösung: 9.1 g Kupferacetat,
   16.2 g Bleiacetat und
   2 ccm Eisessig in 75 ccm Wasser.

Vor der Fällung wurden gleiche Teile der beiden Lösungen gemischt und im Überschuß der Rubidiumchloridlösung zugegeben; darauf wurde einige Stunden stehen gelassen, und hierauf abfiltriet. Der Niederschlag wurde mit wenig 98 prozentigem Alkohol gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

11. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt RbCl	Erhaltener Niederschl.	Rubidium		
			berechnet	gefunden	Differenz
	g	g	g	g	g
64	0.1615	0.4514	0.1141	0.1075	—0.0066
65	„	0.4644	„	0.1106	—0.0035
66	„	0.4650	„	0.1108	—0.0033
67	„	0.4550	„	0.1084	—0.0057
68	„	0.4546	„	0.1083	—0.0058
69	„	0.4672	„	0.1113	—0.0028
70	„	0.4458	„	0.1062	—0 0079
71	„	0.4684	„	0.1116	—0.0025
72	„	0.4610	„	0.1098	—0.0043
73	„	0.4532	„	0.1080	—0.0061

Der braune Niederschlag ist in beträchtlichen Mengen in Alkohol, auch in absolutem, löslich. Noch viel löslicher

aber ist er in Wasser, sodaß diese Methode also sich für quantitative Zwecke als nicht brauchbar erwies.

Bestimmung des Rubidiums als Rubidiumperchlorat im Rubidiumkobaltinitrit.

So wie für die Trennung von Rubidium und Natrium die Perchloratmethode in bereits früher beschriebener Weise angewandt worden war, bedienten wir uns derselben, um das Rubidium in dem Rubidiumkobaltinitritniederschlag zu bestimmen. Die Substanz wurde direkt in konzentrierter Salzsäure gelöst und das Rubidium als Perchlorat gefällt; im Übrigen wurde wie schon beschrieben verfahren.

12. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt RbCl	Erhaltener Niederschl.	$RbClO_4$	Rubidium			
				angew.	gef.	Diff.	gef.
	g	g	g	g	g	g	%
74	0.1826	0.4020	0.2774	0.1290	0.1282	0 0008	31.89
75	„	0.4421	0.2785	„	0.1287	0.0003	29.12
76	„	0.4232	0.2791	„	0.1290	—	30.48
77	„	0.4131	0.2781	„	0.1285	0.0005	31.11
78	„	0.4107	0.2770	„	0.1280	0.0010	31.17
79	„	0.4371	0.2796	„	0.1292	0.0002	29.59
80	„	0.4302	0.2793	„	0.1291	0.0001	30.01
81	„	0.4269	0.2780	„	0.1285	0.0005	30.10
82	„	0.4089	0.2767	„	0.1279	0.0011	31.28
83	„	0.4310	0.2789	„	0.1289	0.0001	29.91

Man sieht, daß die Fällung des Rubidiums durch das Natriumkobaltinitrit quantitativ erfolgt.

Des Weiteren ist aber aus der obigen Versuchsreihe ersichtlich, daß gleichen Mengen Rubidium verschiedene Mengen des Kobaltinitritniederschlages entsprechen, sodaß eine quantitative Bestimmung des Rubidiums durch direkte Wägung des Niederschlages nicht möglich ist.

Reduktion des Rubidiumperchlorats mit Soda und Salpeter und Titration des Chlors.

Abgewogene Rubidiumperchloratmengen wurden mit etwa den gleichen Mengen Kaliumnitrat und Soda in einem Tiegel gemischt und durch Erhitzen zum Schmelzen gebracht. Nachdem die Schmelze dünnflüssig geworden war, war die Reduktion beendet. Der Tiegel muß bedeckt sein, sonst entstehen leicht Verluste durch Verspritzen. Der Tiegelinhalt wurde in Wasser gelöst und das Chlor nach Volhard mit Silbernitrat titriert.

13. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt $RbClO_4$ g	verb. n/10 $AgNO_3$ ccm	Chlor gef. g	Chlor ber. g	Rubidium gef. g	Rubidium ber. g	Rubidium Diff. g
84	0.1909	10 18	0.0361	0.0366	0.0870	0.0882	0.0012
85	0.1463	7.87	0.0279	0 0280	0.0673	0.0676	0.0003
86	0.2232	12.06	0.0428	0.0428	0.1031	0.1032	0.0001
87	0.3341	18.04	0.0639	0.0640	0.1543	0.1544	0.0001

Die Reduktion ist also vollständig.

Reduktion des Rubidiumperchlorats mit Hydrazinsulfat und Soda, und Titration des Chlors.

Abgewogene Mengen von Rubidiumperchlorat wurden mit der doppelten Menge Hydrazinsulfat und der vierfachen Menge Soda im Tiegel innig gemischt und zum Schmelzen gebracht. Die Reduktion war nach etwa 10 Minuten beendet. Nach dem Erkalten wurde der Tiegel in ein Becherglas gebracht und der Inhalt in warmem Wasser gelöst. Das Chlor wurde durch Titration mit Silbernitrat bestimmt.

14. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt $RbClO_4$ g	verbr. n/10 $AgNO_3$ ccm	Chlor gef. g	Chlor ber. g	Rubidium gef. g	Rubidium ber. g	Rubidium Diff. g
88	0.1820	9.76	0.0346	0.0349	0.0834	0.0841	0.0007
89	0.2165	11.58	0.0411	0.0415	0.0991	0.1000	0.0009
90	0.2697	14.55	0.0516	0 0517	0.1244	0.1246	0.0002
91	0.1909	10.21	0.0362	0.0366	0.0873	0.0882	0.0009
92	0.3200	17.22	0.0611	0.0614	0.1472	0.1479	0.0007
93	0.1803	9.73	0.0345	0.0346	0.0832	0.0833	0.0001
94	0.1454	7.74	0.0275	0.0279	0.0662	0.0672	0.0010
95	0.3181	17.17	0.0609	0.0610	0.1468	0.1470	0.0002

Es zeigte sich also, daß die Reduktion des Rubidiumperchlorats vollständig ist.

Nun wurden Rubidiumchloridlösungen mit Perchlorsäure, wie schon beschrieben, gefällt, im Glastiegel abfiltriert und mit ganz wenig absolutem Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wurde in einen Porzellantiegel gebracht und mit Hydrazinsulfat und Soda, wie schon beschrieben, reduziert.

15. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt RbCl g	verbr. n/10 $AgNO_3$ ccm	Chlor gef. g	Chlor ber. g	Rubidium gef. g	Rubidium ber. g	Rubidium Diff. g
96	0.1653	13.62	0.0483	0.0486	0.1165	0.1169	0.0004
97	„	13.67	0.0479	„	0.1169	„	—
98	„	13.67	0.0479	„	0.1169	„	—
99	„	13.64	0.0484	„	0.1166	„	0.0003
100	„	13.63	0.0483	„	0.1165	„	0.0004
101	„	13.58	0.0481	„	0.1161	„	0.0008
102	„	13.63	0.0483	„	0.1165	„	0.0004

Diese Methode gestattet also sehr genaue Bestimmungen des Rubidiums.

Fällung des Rubidiums als Rubidiumzinnchlorid $Rb_2(SnCl_6)$

Die konzentrierte wässerige Rubidiumchloridlösung wurde mit einer Mischung von einem Teil konzentrierter Salzsäure und zwei Teilen Alkohol versetzt. Die fast bis zum Sieden erhitzte Lösung wurde mit einer konzentrierten, ebenfalls fast bis zum Sieden erhitzten Lösung von Zinntetrachlorid in Alkohol, gefällt. Nach vier Stunden war die Fällung vollständig und der Niederschlag konnte leicht filtriert werden. Er wurde mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet.

16. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt RbCl g	Erhalten Rb_2SnCl_6 g	Rubidium gefunden g	Rubidium berechnet g	Rubidium Differenz g
103	0.3034	0.6274	0.2135	0.2144	0.0009
104	0.2993	0.6216	0.2111	0.2115	0.0004
105	0.6339	1.3135	0.4470	0.4479	0.0009
106	0.1432	0.2964	0.1009	0.1012	0.0003
107	0.1432	0.2963	0.1008	0.1012	0.0004
108	0.1432	0.2964	0.1008	0.1012	0.0003

Die Abscheidung und Wägung des Rubidiums als Rubidiumzinnchlorid ergibt demnach recht gut übereinstimmende Werte.

Cäsium.

Bestimmung des Cäsiums als Cäsiumkobaltinitrit.

Für diese Fällung wurde dasselbe Reagens benutzt, das bei der Rubidiumverbindung Verwendung fand.

Die Fällungen wurden zunächst in der Kälte vorgenommen; die erhaltenen Niederschlagsmengen wiesen jedoch, wie aus der nächsten Versuchsreihe ersichtlich ist, keine Konstanz auf.

17. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt CsCl g	Erhalten Niederschl. g
109	0.1976	0.3812
110	„	0.3820
111	„	0.3652
112	„	0.3661
113	„	0.3703
114	„	0.3606
115	„	0.3817

Auch bei den Fällungen, die bei 40° durchgeführt wurden, schwankten die Niederschlagswerte ebenso beträchlich, wie folgende Versuchsreihe zeigt:

18. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt CsCl g	Erhalten Niederschl. g
116	0.1976	0.3690
117	„	0.3662
118	„	0.3825
119	„	0.3828
120	„	0.3893
121	„	0.3672

Ganz anders liegen die Verhältnisse in den Versuchen, in denen die Fällungen bei einer Temperatur von etwa 80° stattfanden. Die erhaltenen Mengen des Niederschlages zeigten sich in diesen Fällungen konstant.

In den so erhaltenen Niederschlägen wurde der Cäsiumgehalt bestimmt.

19. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt CsCl	Erhalten Niederschl.	Cäsium		Cäsium	
			berechnet	gefunden	berechn.	gefund.
	g	g	g	g	%	%
122	0.1976	0.2886	0.1559	0.1531	53.02	53.05
123	„	0.2894	„	0.1546	„	53.42
124	„	0.2890	„	0.1541	„	53.32
125	„	0·2880	„	0.1530	„	53.12
126	„	0.2893	„	0.1557	„	53.83

Die in der Kolonne „ber" % Cäsium angebenen Zahlen wurden unter Zugrundelegung der Formel $Cs_3Co(NO_2)_6 . H_2O$ berechnet. Die gefundenen Cäsiumwerte entsprachen den theoretischen.

Daraus geht hervor, daß die Fällung des Cäsiums durch Natriumkobaltinitrit bei einer Temperatur von 80° vollständig ist.

Im Gegensatz zu der entsprechenden Rubidiumverbindung wurde in diesem Falle kein Natrium im Niederschlag nachgewiesen.

Ermittelung der Zusammensetzung des Cäsiumkobaltinitritniederschlages.

Bestimmung des Stickstoffs nach der Harnstoffmethode.

Die Bestimmung wurde mit Niederschlägen ausgeführt, die bei 80° gewonnen worden waren; im Übrigen wurde genau unter den gleichen Bedingungen gearbeitet, wie bei der Fällung und Untersuchung des Rubidiumniederschlags.

Im Gegensatz zu den beim Rubidiumkobaltinitritniederschlag gemachten Erfahrungen wurden bei Cäsium bedeutend konstantere Stickstoffwerte erhalten, wie sich aus folgender Versuchsreihe ergibt:

20. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt Niederschl. g	Gemess. N ccm	Barom.-Stand mm	Temp. °	gefunden N %
127	0.0631	12.48	746	16	11.26
128	0.0364	7.32	753	18	11.45
129	0.0364	7.30	753	19	11.38
130	0.0823	16.28	748	17	11.24
131	0.1253	24.65	750	17	11.21
132	0.1249	24.57	750	17	11.21

Titration des Niederschlages mit Kaliumpermanganat.

Abgewogene Mengen des Cäsiumkobaltinitritniederschlages wurden mit n/10 Kaliumpermanganatlösung im Überschuß zusammengebracht (auf 0.03 g des Niederschlags etwa 15 ccm Permanganatlösung) und auf das fünffache Volumen mit Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade stehen gelassen, darauf mit Schwefelsäure (1 : 1) versetzt und das Ganze aufgekocht. Der Überschuß an Kaliumpermanganat wird durch eine abgemessene und überschüssige Menge n/10 Oxalsäure reduziert und die nicht verbrauchte Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert.

Die Cäsiumwerte wurden aus dem Permanganatverbrauch errechnet, unter Zugrundelegung der Formel:

$Cs_3Co(NO_2)_6 . H_2O$; 1 ccm n/10 $KMnO_4 = 0.00332$ g Cs.

21. Versuchsreihe.

Nr.	Angew. Ndsch. g	Verbr. n/10 $KMnO_4$ ccm	Stickstoff berechnet g	Stickstoff gefunden g	Stickstoff %	Cäsium berechnet g	Cäsium gefunden g
133	0.0367	6.01	0.00410	0.00421	11.47	0.01946	0.01995
134	0.0523	8.42	0.00585	0.00590	11.28	0.02773	0.02795
135	0.0754	12.32	0.00843	0.00863	11.45	0.03998	0.04090
136	0.1923	31.29	0.02150	0.02192	11.40	0.10195	0.10390
137	0.1522	22.93	0.01702	0.01606	10.55	0 08070	0.07613
138	0.1736	27.90	0.01941	0.01954	11.26	0.09205	0.09263

Wasserbestimmung im Cäsiumkobaltinitrit-niederschlag.

Der Niederschlag wurde ganz ebenso, wie der Rubidium-niederschlag in einem mit Kupferspiralen gefüllten Rohr verbrannt und das Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen.

22. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt Niederschl. g	Wasser g	berechnet %	gefunden %
139	0.2898	0.0076	2.39	2.62
140	0.2899	0.0073	„	2.52
141	0.2899	0.0078	„	2.70
142	0.5810	0.0134	„	2.30
143	0.5808	0.0144	„	2.47
144	0.5810	0.0152	„	2.62

Aus allen diesen in den Tabellen zusammengestellten Analysenwerten ergibt sich somit, daß in den Niederschlägen, die bei einer Temperatur von 80° erzeugt wurden, die Gewichtsmengen von Cäsium, Stickstoff und Wasser konstant sind, und daß sie auf die Formel

$$Cs_3Co(NO_2)_6 \cdot H_2O$$

% Cs : 53.02
% N : 11.18
% H_2O : 2.39

stimmen, sodaß eine quantitative Bestimmung des Cäsiums durch direkte Wägung des Cäsiumkobaltinitritniederschlages oder durch Titration möglich ist.

Bestimmung des Cäsiums als Cäsiumwismutthiosulfat.

Zur Verwendung gelangte dasselbe Reagens, das bei der entsprechenden Rubidiumverbindung angewandt worden war. Die Fällung und weitere Verarbeitung des Niederschlages erfolgte in der beim Rubidium angegebenen Weise.

23. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt CsCl g	n/10 Jodlg. verbr. ccm	Cäsium gefunden g	Cäsium berechnet g	Cäsium Differenz g
145	0.4406	26.91	0.3574	0.3477	0.0097
146	0.2330	14.30	0.1899	0.1839	0.0060
147	0.2013	12.26	0.1628	0.1588	0.0040
148	0.1029	6.41	0.0851	0.0812	0.0039

Die gefundenen Werte liegen weit über den theoretisch berechneten, was sich vielleicht durch einen Gehalt an Natriumsalz, das dem Niederschlag isomorph beigemengt ist, erklären läßt.

Bestimmung des Cäsiums als Perchlorat.

Die Fällung des Cäsiums als Perchlorat wurde genau so ausgeführt, wie beim Rubidium beschrieben. Die erhaltenen Niederschläge wurden mit Alkohol, dem etwa 0.3 % Perchlorsäure zugesetzt waren, gewaschen und bei 150° getrocknet.

24. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt CsCl g	erhalten $CsClO_4$ g	Cäsium berechnet g	Cäsium gefunden g	Cäsium Differenz g
149	0.1976	0.2732	0.1559	0.1562	0.0003
150	„	0.2721	„	0.1556	0.0003
151	„	0.2725	„	0.1558	0.0001
152	„	0.2730	„	0.1561	0.0002
153	„	0.2727	„	0.1559	—
154	„	0.2721	„	0.1556	0.0003

Bestimmung des Cäsiums durch Reduktion des Perchlorats und Titration des Chlors mit Silbernitrat.

Die erhaltenen Cäsiumperchloratniederschläge wurden mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und mit der doppelten Menge Hydrazinsulfat und der vierfachen Menge

Soda im Tiegel innig gemischt und durch Erhitzen geschmolzen, wie es beim Rubidium beschrieben wurde. Das entstandene Cäsiumchlorid wurde durch Titration mit n/10 Silbernitratlösung bestimmt.

25. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt CsCl	verbr. n/10 $AgNO_3$	Chlor gef.	Cäsium		
				gefunden	berechnet	Differenz
	g	ccm	g	g	g	g
155	0.2443	14.51	0.05148	0.1927	0.1928	0.0001
156	0.2041	12.08	0.04284	0.1601	0.1611	0.0010
157	0.2330	13.84	0.04908	0.1838	0 1839	0.0001
158	0.0815	4.83	0.01713	0.0642	0.0643	0.0001
159	0.1299	7 68	0.02723	0.1020	0.1025	0.0005
160	0.2330	13.80	0.04894	0.1833	0.1839	0 0006

Fällung des Cäsiums als Cäsiumzinnchlorid $Cs_2(SnCl_6)$ in stark salzsaurer Lösung.

Die stark konzentrierte Cäsiumchloridlösung wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt und in der Wärme mit einer salzsauren Zinntetrachloridlösung gefällt. Nach dem Erkalten wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° gewogen.

26. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt CsCl	Erhalten Cs_2SnCl_6	Cäsium			
			gefunden	berechnet	Differenz	
	g	g	g	g	g	%
161	0.1975	0.3401	0.1513	0.1558	0.0045	2.88
162	„	0.3381	0.1504	„	0.0054	3.47
163	„	0.3383	0.1505	„	0.0053	3.4
164	„	0.3379	0.1503	„	0.0055	3.53

Der Niederschlag ist in konzentrierter Salzsäure beträchtlich löslich, was zur Folge hat, daß die Resultate zu niedrig ausfallen.

Fällung des Cäsiums als Cäsiumzinnchlorid $Cs_2(SnCl_6)$ in alkoholisch-salzsaurer Lösung.

Das in sehr wenig Wasser gelöste Cäsiumchlorid wurde mit einer Mischung aus zwei Teilen Alkohol und einem Teil konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Fällung wurde in der Wärme mit einer Lösung von Zinntetrachlorid in einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure wie oben vorgenommen; nach vierstündigem Stehen wurde der feinkrystallinische Niederschlag abfiltriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet.

Wie die nächste Tabelle zeigt, erreicht man mit dieser Methode eine quantitative Abscheidung des Cäsiums.

27. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt CsCl	Erhalten Cs_2SnCl_6	Cäsium			
			gefunden	berechnet	Differenz	
	g	g	g	g	g	%
165	0.3365	0.5943	0.2644	0.2656	0.0012	0.45
166	„	0.5963	0.2652	„	0.0004	0.15
167	„	0.5956	0.2649	„	0.0007	0.30
168	„	0.5954	0.2648	„	0.0008	0.26
169	„	0.5958	0.2650	„	0.0006	0.22
170	„	0.5961	0.2652	„	0.0004	0.15
171	0.1683	0.2982	0.1327	0.1328	0.0001	0.03
172	„	0.2982	0.1327	„	0.0001	0.03

Bestimmung des Cäsiums als Cäsiumantimonchlorid $3\,CsCl \cdot 2\,SbCl_3$ in stark salzsaurer Lösung.

Die Lösung von Cäsiumchlorid in konzentrierter Salzsäure wurde mit einer Lösung von Antimontrichlorid in konzentrierter Salzsäure versetzt. Der schwach gelb gefärbte Niederschlag von Cäsiumantimonchlorid wurde abfiltriert, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und bei 110° getrocknet. Da der Niederschlag eine beträchtliche Löslichkeit in konzentrierter Salzsäure besitzt, so fallen die Werte zu niedrig aus.

28. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt CsCl g	Erhalten Niederschl. g	Cäsium berechnet g	Cäsium gefunden g	Cäsium Differenz g
173	0.4073	0.7363	0.3214	0.3062	0.0152
174	„	0.7176	„	0.2984	0.0230
175	„	0.7079	„	0.2944	0.0270
176	„	0.6569	„	0.2732	0.0482
177	„	0.7310	„	0.3040	0.0174

Fällung des Cäsiums als Cäsiumantimonchlorid in Eisessig.

Das Cäsiumchlorid wird in sehr wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Eisessig versetzt (auf 0.5 g CsCl etwa 25 ccm Eisessig). Gefällt wird in der Wärme bei 90° bis 100° mit einer kaltgesättigten Lösung von Antimontrichlorid in Eisessig. Bei nicht zu verdünnter Lösung scheiden sich schon in der Wärme kleine sechsseitige Täfelchen von Cäsiumantimonchlorid aus.

Nach völligem Erkalten und etwa dreistündigem Stehen ist die Abscheidung beendet; der Niederschlag wird im Glastiegel mit Sinterboden filtriert und nach dem Trocknen bei 115° gewogen.

Die Resultate sind recht gut, da die Löslichkeit des Niederschlages in Eisessig viel geringer ist als in konzentrierter Salzsäure.

29. Versuchsreihe.

Nr.	Angewandt CsCl g	Erhalten Niederschl. g	Cäsium berechnet g	Cäsium gefunden g	Cäsium Differenz g
178	0.4073	0.7668	0.3214	0.3189	0.0025
179	„	0.7709	„	0.3206	0.0008
180	„	0.7688	„	0.3197	0.0017
181	„	0.7678	„	0.3193	0.0021
182	„	0.7697	„	0.3201	0.0013

Fällung des Cäsiums als Cäsiumantimonchlorid bei Gegenwart von Eisentrichlorid oder Natriumchlorid.

Es wurde beobachtet, daß bei der oben beschriebenen Fällung, wenn diese in Gegenwart von Ferrichlorid oder Natriumchlorid bewirkt wurde, diese Salze offenbar zum Teil in den Komplex eintraten.

Die Fällung der Verbindung $3\,CsCl \cdot 2\,SbCl_3 \cdot x\,NaCl$ wurde so ausgeführt, daß gleiche Cäsiumchloridmengen mit verschiedenen Natriumchloridmengen gemischt und aus einer Lösung in Eisessig mit Antimontrichlorid in der oben beschriebenen Weise gefällt wurden.

Der Niederschlag von $3\,CsCl \cdot 2\,SbCl_3 \cdot x\,FeCl_3$ wurde in analoger Weise erzeugt; die Untersuchung der letzteren Verbindung zeigte, daß die gebundenen Eisentrichloridmengen verschiedene Werte annehmen können, und zwar werden sie größer, je mehr Eisenchlorid sich in der Lösung befindet. Die erhaltenen Werte entsprechen etwa den Formeln:

$3\,CsCl \cdot 2\,SbCl_3 \cdot FeCl_3$		oder $3\,CsCl \cdot 2\,SbCl_3 \cdot {}^1/_2\,FeCl_2$	
% Cs	35.56	% Cs	38.34
% Cl	37.98	% Cl	35.84
% Sb	21.46	% Sb	23.14
% Fe	4.98	% Fe	2.68

30. Versuchsreihe.

Nr.	Best. von	Verw. Ndschl. g	Gewogen als	Gewogen g	Gefunden g	Gefunden %
183	Cs	0.6321	$CsClO_4$	0.4257	0.2434	38.50
	Cl	0.1351	AgCl	0.1912	0.0473	35.01
	Sb	0.9144	Sb_2S_3	0.3023	0.2159	23.61
	Fe	0 6321	Fe_2O_3	0.0357	0 0160	2.53
184	Cs	0.6583	$CsClO_4$	0.4399	0.2515	38.20
	Cl	0.3391	AgCl	0.4899	0.1212	35.74
	Sb	0.7245	Sb_2S_3	0.2359	0.1685	23.26
	Fe	0.8972	Fe_2O_3	0.0444	0.0311	3.46
185	Cs	0.9389	$CsClO_4$	0.6026	0.3445	36.69
	Cl	0.2532	AgCl	0.3812	0.0943	37.24
	Sb	0.5731	Sb_2S_3	0.1728	0.1234	21.53
	Fe	0.8573	Fe_2O_3	0.0572	0.0400	4.77

Diese Verbindung konnte zwar auch nicht direkt zur Wägung gebracht werden zwecks Bestimmung des Cäsiums, doch leistet sie sehr gute Dienste zur Trennung des Cäsiums von Rubidium; letzteres wird nämlich durch die Gegenwart der fremden Elektrolyte daran gehindert, in den Komplex des gefällten Cäsiumantimonchlorides einzutreten.

Trennungen.

Trennung des Cäsiums vom Rubidium mittels der Verbindung $3\,CsCl \cdot 2\,SbCl_3 \cdot x\,NaCl$.

Die Mischung der Chloride des Cäsiums und Rubidiums wird mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumchlorid in möglichst wenig Wasser gelöst und zu dieser Lösung etwa 50 ccm Eisessig pro Gramm der vorhandenen Chloride zugegeben. Nun wird bis fast zum Sieden erhitzt und mit einer konzentrierten Lösung von Antimontrichlorid in Eisessig in der Wärme gefällt. Je nach der vorhandenen Cäsiumchloridmenge fällt gleich oder nach dem Erkalten das Cäsiumkomplexsalz aus. Die fertige Fällung wird eine Stunde auf dem Wasserbad und darnach zwölf Stunden in der Kälte stehen gelassen.

Der Niederschlag wird im Glastiegel abfiltriert und dann mit einer 5 bis 10 prozentigen Lösung von Antimontrichlorid in Eisessig gewaschen. Dann wird der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und das Cäsium als Perchlorat bestimmt. Die Anwesenheit des Antimons beeinträchtigt diese Fällung nicht; dagegen muß berücksichtigt werden, daß das Komplexsalz Natrium enthält, welches aber wegen seiner geringen Menge bei vorsichtigem Arbeiten nicht stört.

Das Filtrat wird eingedampft und nach dem Verdünnen mit Wasser das Antimon als Sulfid ausgefällt. Die abfiltrierte Lösung wird wiederum eingedampft und das Rubidium von dem Natrium als Perchlorat getrennt und gewogen.

31. Versuchsreihe.

Nr.	CsCl	RbCl	NaCl	CH_3COOH	Ndschl. Erhalt.	Rubidium		Cäsium	
						ber.	gef.	ber.	gef.
	g	g	g	ccm	g	g	g	g	g
186	0.4265	0.3620	0.9	50	0.8583	0.2558	0.2581	0.3366	0.3351
187	0.4223	0.3510	0.8	50	0.8424	0.2480	0.2489	0.3333	0.3302
188	0.3041	0.3074	0.6	50	0.6053	0.2172	0.2190	0.2400	0.2373
189	0.1107	0.5015	0.8	25	0.2607	0.3544	0.3598	0.0874	0.0866
190	0.0948	0.5027	0.6	25	0.1883	0.3552	0.3590	0.0748	0.0701
191	0.0999	0.5166	0.6	25	0.1799	0.3650	0.3663	0.0788	0.0781
192	0.0998	0.5001	0.6	25	0.1807	0.3534	0.3541	0.0787	0.0780

Trennung von Rubidium und Cäsium mittels der Verbindung $3\,CsCl \cdot 2\,SbCl_3 \cdot x\,FeCl_3$

Anstelle des Chlornatriums kann auch, wie schon erwähnt, Ferrichlorid angewandt werden. Das Verfahren ist das Gleiche, wie bei der oben beschriebenen Fällung.

32. Versuchsreihe.

Nr.	RbCl	CsCl	$FeCl_3$	CH_3COOH	Ndschl. Erhalt.	Rubidium		Cäsium	
						ber.	gef.	ber.	gef.
	g	g	g	ccm	g	g	g	g	g
193	0.3856	0.6021	1	50	0.7207	0.3043	0.2993	0.4254	0.4255
194	0.2988	0.5083	1	40	0.5654	0.2358	0.2314	0.3592	0.3601
195	0.3548	0.3050	1	30	0.6748	0.2800	0.2790	0.2155	0.2160
196	0.3547	0.3049	1	30	0.6731	0.2799	0.2768	0.2154	0.2170

Trennung vom Kalium und Rubidium mittels Rubidiumzinnchlorid $Rb_2(SnCl_6)$.

Das Gemisch beider Chloride wurde in sehr wenig Wasser gelöst und mit einer Mischung von einem Teil konzentrierter Salzsäure und zwei Teilen Alkohol versetzt. Hierbei fällt die Hauptmenge des Kaliumchlorides aus, das abfiltriert und mit absolutem Alkohol gewaschen wurde; nach dem Trocknen bei 110° wurde gewogen. Im Filtrat wurde

das Rubidium in der Siedehitze mit Stannichlorid als Rubidiumstannichlorid gefällt; nach einigen Stunden konnte es filtriert werden. Der Niederschlag wurde mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet.

Im letzten Filtrat wurde das in Lösung gebliebene Chlorkalium als Perchlorat bestimmt.

33. Versuchsreihe.

Nr.	Angew. KCl	Angew. RbCl	Erhalten		Rb_2SnCl_6	Kalium		Rubidium	
			KCl	KClO		ber.	gef.	ber.	gef.
	g	g	g	g	g	g	g	g	g
197	0.3122	0.3034	0.2789	0.0632	0.6274	0.1637	0.1641	0.2144	0.2135
198	0.4217	0.2968	0.3627	0.1109	0.6136	0.2211	0.2215	0.2097	0.2088
199	0.9314	0.1319	0.7838	0.2730	0.2727	0.4885	0.4880	0.0932	0.0928

Bestimmung vom Kalium, Rubidium und Cäsium nebeneinander.

Das Gemisch der drei Chloride wurde in soviel Wasser gelöst, als gerade erforderlich war, und mit einer Mischung von zwei Teilen Alkohol und einem Teil konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Hauptmenge des Kaliumchlorids fiel hierbei aus, wurde abfiltriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° gewogen. Das Filtrat wurde in der Siedehitze mit Zinntetrachlorid behandelt, wobei die Chloride des Cäsiums und Rubidiums als die entsprechenden Komplexsalze ausfielen. Sie wurden abfiltriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° gewogen Im Filtrat wird das noch vorhandene Kalium als Perchlorat bestimmt.

Die Antimondoppelchloride von Rubidium und Cäsium wurden in Weinsäurelösung gelöst und das Zinn als Sulfid abgeschieden. Das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft und Cäsium und Rubidium in der oben beschriebenen Weise mit Antimontrichlorid getrennt und als Perchlorate bestimmt.

34. Versuchsreihe.

Nr. 200 Untersuchtes Gemisch: 0.4992 g KCl
0.4683 g RbCl
0.5184 g CsCl

Erhaltene Niederschläge: 0.4448 g KCl; 0.1043 g $KClO_4$
0.7179 g $RbClO_4$
0.7142 g $CsClO_4$

Daraus gefunden:	Berechnet:	Differenz:
Kalium 0.2627 g	0.2618 g	0.0009 g
Rubidium 0.3318 g	0.3309 g	0.0009 g
Cäsium 0.4083 g	0.4091 g	0.0008 g

Nr. 201 Untersuchtes Gemisch: 0.4212 g KCl
0.4683 g RbCl
0.1388 g CsCl

Erhaltene Niederschläge: 0.3701 g KCl; 0.0946 g $KClO_4$
0.7171 g $RbClO_4$
0.1901 g $CsClO_4$

Daraus gefunden:	Berechnet:	Differenz:
Kalium 0.2208 g	0.2209 g	0.0001 g
Rubidium 0.3314 g	0.3309 g	0.0005 g
Cäsium 0.1087 g	0.1095 g	0.0008 g

Einfacher gestaltet sich die Bestimmung der drei Alkalimetalle nebeneinander, wenn in einem Teil der Mischung der Chloride das Cäsium als Cäsiumantimonchlorid abgeschieden und als Cäsiumperchlorat gewogen wird, während in einem anderen Teile der Mischung das Kalium als Chlorid und Perchlorat, das Rubidium und Cäsium hingegen zusammen als Stannidoppelchlorid bestimmt werden. Die zuerst ermittelte Cäsiummenge wird auf das Cäsiumstannidoppelsalz umgerechnet und von dem Gewicht der Cäsium-Rubidium-Stanni-Doppelsalze abgezogen. Die Differenz ergibt die vorhandene Menge des Doppelsalzes, aus der das Rubidium berechnet wird. Auf diese Weise konnte die Trennung schneller durchgeführt werden, da die Abscheidung des Zinns als Sulfid wegfiel.

35. Versuchsreihe.

Nr. 202 Teil A.

Untersuchtes Gemisch: 0.5531 g KCl
0.4955 g RbCl
0.4999 g CsCl

Erhaltene Niederschläge: 0.4821 g KCl; 0.1304 g $KClO_4$
1.9187 g $\{Rb_2SnCl_6$ / Cs_2SnCl_6

Teil B.

Untersuchtes Gemisch: 0.5531 g KCl
0.4955 g RbCl
0.4999 g CsCl

Erhaltener Niederschlag: 0.6886 g $CsClO_4$,
ergibt umgerechnet: 0.8852 g Cs_2SnCl_6

Berechnung: Rb_2SnCl_6 + Cs_2SnCl_6 1.9187 g
— Cs_2SnCl_6 0.8852 g
Rb_2SnCl_6 1.0335 g

Zusammenstellung:

Kalium		Rubidium		Cäsium	
ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
0.2901	0.2896	0.3501	0.3517	0.3945	0.3938

Parallelversuche zur Trennung des Rubidiums und des Cäsiums durch die Tartrat- bezw. die Antimontrichloridmethode.

36. Versuchsreihe.

Nr. 203 a Tartratmethode.

Angew.: RbCl 1.0003
CsCl 1.3974

Gewog.: $RbClO_4$ 1.5318
$CsClO_4$ 1.9168

Rubidium ber. 0.7069
gef. 0.7081

Cäsium ber. 1.1029
gef. 1.0960

Nr. 203 b Antimonchloridmethode.

Angew.: RbCl 1.0003
CsCl 1.3974

Gewog.: $RbClO_4$ 1.5301
$CsClO_4$ 1.9140

Rubidium ber. 0.7069
gef. 0.7073

Cäsium ber. 1.1029
gef. 1.0943

Nr. 204 a Tartratmethode.

Angew.:	RbCl	0.6730
	CsCl	0.8651
Gewog.:	$RbClO_4$	0.8095
	$CsClO_4$	1.0498
Rubidium	ber.	0.4756
	gef.	0.3742
Cäsium	ber.	0.6827
	gef.	0.6003

Nr. 204 b Antimonchloridmethode

Angew.:	RbCl	0.6730
	CsCl	0.8651
Gewog.:	$RbClO_4$	1.0268
	$CsClO_4$	1.1894
Rubidium	ber.	0.4756
	gef.	0.4746
	ber.	0.6827
	gef.	0.6801

Vorliegende Arbeit wurde im W.-S. 1923/24 im Chemischen Institut der Universität Marburg begonnen und im S.-S. 1925 daselbst beendet.

Es sei mir gestattet,

Herrn Prof. Dr. W. Strecker,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine gütige Unterstützung und seinen mir in reichem Maße erteilten Rat, sowie

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers

für das rege Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, aufrichtigst zu danken.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Fernando Orozco Diaz, am 9. November 1899 zu Durango in Mèxico als Sohn des Landwirtes José Orozco und seiner Ehefrau Agripina Diaz de Orozco. Ich bin römisch-katholischer Konfession und mexicanischer Staatsangehörigkeit. Die Volksschule besuchte ich in meiner Vaterstadt, das Gymnasium (Escuela Preparatoria) von 1912 bis 1919 in der Hauptstadt Mèxico. Ende 1919 erhielt ich daselbst das Reifezeugnis und wurde an der Chemischen Fakultät der dortigen Universität immatrikuliert, wo ich bis 1921 studierte. Im Februar dieses Jahres erhielt ich ein Stipendium mit dem ehrenden Auftrage, mein Studium in Deutschland fortzusetzen und zu beenden.

Im Sommersemester 1921 wurde ich an der Universität Marburg immatrikuliert. Im Wintersemester 1922/23 legte ich daselbst das erste, im Wintersemester 1923/24 das zweite Verbandsexamen ab.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten: von Auwers, Strecker, Schäfer, Thiel, Weigel, Krollpfeiffer und Ziegler.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank. Ich kehre in meine Heimat zurück mit dem freudigen Bewußtsein, an der Universität Marburg eine breite Grundlage für ernstes wissenschaftliches Arbeiten gewonnen zu haben.